# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-122964

(43)Date of publication of application: 08.05.2001

(51)Int.Cl.

CO8G 73/14 // CO9D179/08 CO9J179/08

(21)Application number: 11-307945

(71)Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

29.10.1999

(72)Inventor: SAITO TETSUYA

TAKEUCHI KAZUMASA KUMAKURA YOSHITOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING SILOXANE-CONTAINING POLYAMIDEIMIDE, SILOXANE-CONTAINING POLYAMIDEIMIDE OBTAINED THEREBY AND VARNISH CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyamideimide which has a high

glass transition point and excellent heat resistance.

SOLUTION: This method for producing a polyamideimide, characterized by reacting a diamine containing a siloxanediamine with an aromatic tricarboxylic acid and its reactive derivative and then reacting the produced diimidedicarboxylic acid with a diisocyanate.

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-122964 (P2001-122964A)

(43)公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコート*(参考)		
C 0 8 G 73/14		C 0 8 G 73/14	4 J 0 3 8		
// C09D 179/08		C 0 9 D 179/08	В 4J040		
СОЭЈ 179/08		C 0 9 J 179/08	в 41043		

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

(21)出願番号	<b>特願平11-307945</b>	(71) 出願人 000004455 日立化成工業株式会社		
(22)出顧日	平成11年10月29日(1999.10.29)	29) 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号		
(DD) HANN		(72)発明者 齊藤 哲也		
		茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成		
		工業株式会社総合研究所内		
		(72)発明者 竹内 一雅		
		茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成		
		工業株式会社総合研究所内		
		(74)代理人 100071559		
		弁理士 若林 邦彦		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサン含有ポリアミドイミドの製造方法、それにより得られるシロキサン含有ポリアミドイ ミド並びにそれを含むワニス

# (57)【要約】

【課題】 ガラス転移点の高い、耐熱性に優れたポリア ミドイミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 シロキサンジアミンを含有するジアミン と、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応 させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシア ネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミド の製造方法。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シロキサンジアミンを含有するジアミン と、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応 させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシア ネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミド の製造方法。

【請求項2】 (A) 一般式 (1式) で示されるシロキ  $H_2N-R_1-NH_2$ 

サンジアミンと(B)一般式(2式)で示される芳香族 ジアミンの混合物 (A/B=99.9/0.1~0.1/ 99.9モル比)と無水トリメリット酸を反応させてジ イミドジカルボン酸を製造し、これと一般式(3式)で 示される芳香族ジイソシアネートを反応させることを特 徴とするポリアミドイミドの製造方法。

【化1】

(1式)

(2式)

ここで
$$R_1$$
は  $\longrightarrow R_2$   $\begin{pmatrix} R_4 \\ SI \longrightarrow O \\ R_6 \end{pmatrix}$   $\begin{pmatrix} R_5 \\ SI \longrightarrow R_3 \end{pmatrix}$  であり、

式中 $R_2$ 、 $R_3$ は2価の有機基を示し、 $R_4$ ~ $R_7$ はアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を示し、nは1~50の整数を示す。

【化2】

式中X1,X2は同じでも異なっていてもよく、水素、ハロゲン、炭素数 1~4のアルキル基のいずれかを示し、nは1~4の整数、mは1~3の整数を示す。

【化3】

である。

【請求項3】 ジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応させる際に、塩基性触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項1ないし2に記載のポリアミドイミドの製造方法。

3

R<sub>11</sub> R<sub>10</sub>-N-R<sub>12</sub> 【請求項4】 塩基性触媒として一般式(4式)で示されるトリアルキルアミンを用いることを特徴とする請求項3に記載のポリアミドイミドの製造方法。

【化4】

(4式)

# ここで $R_{10}$ ~ $R_{12}$ は炭素数1~8のアルキル基を示す。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法により得られるポリアミドイミド。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法により得られるポリアミドイミドを含むワニス。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法、それにより得られるポリアミドイミド及びそれを含むワニスに関する。

#### [0002]

【従来の技術】ポリアミドイミドは体積抵抗、絶縁破壊強さなどの電気特性に優れた樹脂であり、近年、配線板をはじめ、各種用途に使われている。ポリアミドイミドは、通常、無水トリメリット酸と芳香族ジイソシアネートとの反応によるイソシアネート法で合成されるか、芳香族ジアミンとトリメリット酸クロライドとの反応による酸クロライド法で合成されている。イソシアネート法では、工業的に製造され市販されている芳香族ジイソシアネートの種類が少なく制限されるために製造できるポリアミドイミドも制限されてしまい特性に幅を持たせることができにくい。一方、酸クロライド法は、副生成す

るHC1を脱離する行程が必要となり、これを除去する等 の精製コストが必要となり、高価になるという問題を抱 えている。特開平3-181511号公報には、芳香族 トリカルボン酸無水物とエーテル結合を有するジアミン とを反応させ、次いで、ジイソシアネートを反応させる 2段法を特徴とするポリアミドイミドの製造方法が提案 されている。また、特開平4-182466号公報に は、芳香族ジアミンと無水トリメリット酸を反応させ純 度の高いジイミドジカルボン酸を製造する方法が提案さ れている。この方法を用いて製造したジイミドジカルボ ン酸とジイソシアネートを反応させれば、種類の多い芳 香族ジアミンをそのまま使用することができること、酸 クロライド法のようにHClが副生成することもなく、容 易にポリアミドイミドが合成できること、また、副生成 物が少なく十分な分子量のポリアミドイミドが合成でき ることなどが考えられる。

【0003】一方、ポリジメチルシロキサンはイオン性が高く凝集力の大きな主鎖と、非イオン性で凝集力が弱い側鎖から構成されており、ポリマ同士の相互作用しかない状況では主鎖のシロキサン結合を内側に向けたらせん構造をとることが知られている。ポリマにシロキサン骨格を導入するとシロキサン部分のらせん構造によりポリマー分子の占める空間が大きくなり樹脂のガス透過率が高くなることが知られている。また、シロキサン骨格は熱振動が激しい反面、シロキサン骨格同士の相互作用

が小さいことから、樹脂の弾性率、可とう性などの改質を行うことが期待できる。そのため、耐熱性高分子にシロキサン構造を工業的に有利なイソシアネート法で導入することが出来れば、種々の特性を持つ耐熱性高分子を得ることや、一般に高沸点の溶剤を使用して合成されるポリアミドイミドの乾燥効率を高めることが期待できる。さらに、シロキサン構造は可とう性に富む柔軟な構造を持つため、一般に溶解性の悪いポリアミドイミドなどのポリマーに導入できれば、溶解性を向上させることも期待できる。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】従来より、耐熱性や電 気特性に優れた樹脂であるポリアミドイミドに、シロキ サン構造を導入して、弾性率や可とう性および溶解性を 改善するとともに、乾燥効率を高めた樹脂の開発が行わ れてきた。特開平3-189127号公報には、芳香族 トリカルボン酸無水物と芳香族ジイソシアネートと、ジ アミノシロキサンを重縮合させることにより、シロキサ ン含有ポリアミドイミドを合成することが提案されてい る。しかし、この方法で得られる樹脂はフィルム成形性 に劣るため、フィルムが脆く、またガラス転移温度も低 いため、耐熱性も十分でない。また、特開平4-264 003号公報には、芳香族ジカルボン酸あるいは芳香族 トリカルボン酸とジアミノシロキサンとを重縮合させ て、シロキサン含有ポリアミドあるいはシロキサン含有 ポリアミドイミドが合成されているが、この反応には縮 合剤を必要とすること、また、副生するHCIを完全に除 去することは困難であること、さらに副反応によってモ ノマーおよびオリゴマーが混入することから、各種特性 面、とりわけ体積抵抗や、吸湿後の絶縁抵抗などの電気 30 特性面で十分でない。特開平11-130831には、 これらの欠点を改良し、芳香族環を3個以上含むジアミ H2N-R1-NH2

ンとシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を非プロトン性極性溶媒中で水と共沸可能な炭化水素とともに反応させ、副生成する水を留去することで、溶解性の高い芳香族ジイミドジカルボン酸を合成し、さらにこのものとジイソシアネートを反応させることで高分子量のポリアミドイミドが合成されている。しかしながら、この方法によって得られたシロキサン含有ポリアミドイミドも主鎖中にエーテル結合を有するため、ガラス転移温度を十分に高くすることはできず、このため耐熱性に劣る。本発明は、上記の欠点を解消すべく、ガラス転移点の高い、耐熱性に優れたポリアミドイミドの製造方法、それにより得られるポリアミドイミド及びそれを

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の欠点を解消すべく、ガラス転移点が高く、耐熱性に優れた樹脂の合成を鋭意検討した結果、本発明に到達した。本発明は、シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法である。

含むワニスを提供することを目的とした。

【0006】また、本発明は(A) 一般式(1式)で示されるシロキサンジアミンと(B) 一般式(2式)で示される芳香族ジアミンの混合物(A/B=99.9/0.1~0.1/99.9モル比)と無水トリメリット酸を反応させてジイミドジカルボン酸を製造し、これと一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートを反応させると好ましいポリアミドイミドの製造方法である。

[0007]

【化5】

(1式)

ここで
$$R_1$$
は  $---R_2$   $\begin{pmatrix} R_4 \\ I \\ SI \\ -O \end{pmatrix}$   $- SI \\ R_5 \\ I \\ R_6 \end{pmatrix}$  であり、

式中 $R_2$ 、 $R_3$ は2価の有機基を示し、 $R_4$ ~ $R_7$ はアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を示し、nは1~50の整数を示す。

[0008]

【化6】

7

式中 $x_1,x_2$ は同じでも異なっていてもよく、水素、ハロゲン、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基のいずれかを示し、nは $1\sim4$ の整数、mは $1\sim3$ の整数を示す。

【化7】

[0009]

である。

【0010】さらに本発明は、ジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応させる際に、塩基性触媒の存在下で行うと好ましいポリアミドイミドの製造方法である。また、本発明は塩基性触媒として一般式(4式)で示されるトリアルキルアミンを用いると好ましいポリアミドイミドの製造方法である。また、本発明は前述のポ

リアミドイミドの製造方法により得られるポリアミドイ ミドである。また、本発明は前述のようにして得られる ポリアミドイミドを含むワニスである。

[0011]

[化8]

(4式)

# ここで $R_{10} \sim R_{12}$ は炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基を示す。

#### [0012]

【発明の実施の形態】耐熱性や電気特性に優れた樹脂であるポリアミドイミドに、シロキサン構造を導入すると、弾性率や可とう性、及び溶解性が改善出来るとともに、一般に高沸点の溶媒を用いて合成されるこれらの樹脂の乾燥効率を高めることが出来る。本発明ではシロキサンジアミンを含有するジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させ、反応生成物としてジイミドジカルボン酸を得た後、次の段階でジイソシアネートと反応させることで、電気特性、耐熱性、乾燥効率など、いずれの特性にも優れた樹脂を製造できることを見いだした。本発明は、シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法である。

【0013】本発明においては、ジアミンの混合物の合計モル数に対し1.80~2.20倍モル量の無水トリメリット酸を反応させて、ジイミドジカルボン酸を合成すると好ましい。このジイミドジカルボン酸を製造するに際し、非プロトン性極性溶媒の存在下に、50~90

℃で反応させ、さらに非プロトン性極性溶媒の0.1~0.5(10重量%~50重量%)重量比で芳香族炭化水素を投入し、120~180℃で反応を行う。反応終了後は芳香族炭化水素は蒸留などにより除去し、続いてジイソシアネートと反応させてシロキサン含有ポリアミドイミドを製造するが、生成したポリアミドイミドは前記の非プロトン性極性溶媒に溶解し、溶媒のワニスとして製品とすることができる。

10

【0014】本発明で用いるシロキサンジアミンとしては一般式(1式)で表されるものが用いられる。この様なシロキサンジアミンとしては(5式)で示すものが挙げられ、これらの中でもジメチルシロキサン系両末端アミンであるアミノ変性反応性シリコーンオイルKF-8010(アミン当量450)、X-22-161A(アミン当量840)、X-22-161B(アミン当量1500)、以上信越化学工業株式会社製商品名、BY16-853(アミン当量650)、BY16-853B(アミン当量2200)、以上東レダウコーニングシリコーン株式会社製商品名などが市販品として挙げられる。

[0015]

【化9】

$$\begin{array}{c} H_{2}N-CH_{2}CH_{2}CH_{2} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{2}CH_{2}CH_{2} - NH_{2} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} \\ CH_{4}CH_{2}CH_{2}CH_{2} - NH_{2} \\ CH_{5} & CH_{2}CH_{2}CH_{2} - NH_{2} \\ CH_{5} & CH_{5} \\ CH_{5} & CH_{5}$$

(nは1~50の整数を示す)

【0016】本発明で用いる一般式(2式)で示される 芳香族ジアミンとしてはmーフェニレンジアミン、pーフェニレンジアミン、mー(テトラクロロ)フェニレンジアミン、mー(テトラブロモ)フェニレンジアミン、pー(テトラブロモ)フェニレンジアミン、mートルイレンジアミン、pートルイレンジアミン、4,4 ージアミノビフェニル、3,3 ーメチレンビス

(テトラブロモ) アニリン、4,4 ―メチレンジアニリン、4,4 ―メチレンビス(テトラブロモ) アニリン、4,4 ―エチレンジアニリン、4,4 ―イソプロピリデンジアニリン、3,3 ―カルボニルジアニリン、4,4 ―カルボニルジアニリン、3,3 ―スルホニルジアニリン、1,5―ナフタレンジアミン、1,5―ナフタレンジアミン、2,2―ビス(4―アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

2,2—ビス(3—アミノフェニル)へキサフルオロプロパン等が例示でき、単独でまたはこれらを組み合わせて用いることが出来る。また、3,3 —ジアミノジフェニルエーテル、4,4 —ジアミノジフェニルエーテル、2,2—ビス [4—(4—アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2—ビス [4—(4—アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス [4—(4—アミノフェノキシ)フェニル」へキサフルオロプロパン、ビス [4—(4—アミノフェノキシ)フェニル」スルホンなどのジアミンについても単独でまたはこれらを組み合わせて用いることが出来る。特にm—トルイレンジアミンは分子構造が非対称であり、生成したポリマーの溶解性がよいことのため好ましい。

【0017】これらのシロキサンジアミンと芳香族ジア ミンの混合物を無水トリメリット酸(以下、TMAと略 す) と反応させる。本発明の製造方法で用いる溶媒は、 ジアミン及びTMAと反応しない有機溶媒であり、使用す る溶媒の種類は重要である。本発明で使用する溶媒とし ては、生成した樹脂の溶解性に優れる非プロトン性極性 溶媒が好ましい。このような非プロトン性極性溶媒とし て、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジ メチルスルホキシド、N─メチル−2-ピロリドン、4 **-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサン等が例** 示できる。イミド化反応には、高温を有するため沸点の 高い、N―メチルー2―ピロリドン(以下、NMPと略す) が、特に好ましい。これらの溶媒中に含まれる水分量は TMAが水和して生成するトリメリット酸により、十分に 反応が進行せず、ポリマの分子量低下の原因になるため 0. 2重量%以下で管理されていることが好ましい。ま た、本発明で使用する溶媒の量は、特に制限されない が、ジアミンと無水トリメリット酸をあわせた重量の割 30 合が、多いと無水トリメリット酸の溶解性が低下し十分 な反応が行えなくなることや、低いと工業的製造法とし て不利であることから、10重量%~70重量%の範囲 になることが好ましい。

【0018】本発明では、水の効率的除去のため、水と 共沸可能な芳香族炭化水素を非プロトン性極性溶媒溶媒 中に添加して反応させると好ましい。水と共沸可能な芳 香族炭化水素として、ベンゼン、キシレン、エチルベン ゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が例示でき、特に沸 点が比較的低く、作業環境上有害性の少ないトルエンが 好ましく、使用量は、非プロトン性溶媒の $0.1 \sim 0.$ 5重量比(10~50重量%)の範囲が好ましい。芳香 族炭化水素の使用量が上記の範囲未満であると共沸蒸留 による水の除去効果が低下し、さらに、ジイミドジカル ボン酸の生成促進も低下する。芳香族炭化水素の使用量 が上記の範囲を超えると反応中間体の芳香族アミドカル ボン酸や生成したジイミドジカルボン酸が析出してしま うおそれがある。反応中に芳香族炭化水素は水と共沸さ せ、系外に流出させる。このため、溶媒中の芳香族炭化 水素量が減少するおそれがある。従って、反応系内に存 在する芳香族炭化水素溶媒量を一定割合に維持するために、例えばコック付きの水分定量受器等を用いて系外に

12

流出した溶媒を水と分離した後に系内に戻したり、補充 する方法等を行うことが好ましい。

【0019】本発明での反応条件は、はじめに、シロキサンジアミンを含有するジアミンと無水トリメリット酸の反応において、50~90℃で反応させなければならない。そしてこの反応の後、水と共沸可能な芳香族炭化水素を投入し、水と共沸する温度で反応させる。このときの反応温度は芳香族炭化水素量やコック付きの水分定量受器の容量によって変化するが、特に、120~180℃で反応させる。反応は、反応系で水が副生しなくなるまで行われ、特に、水が理論量留去していることを確認することが好ましい。

【0020】反応溶液は芳香族炭化水素を含んだ状態で もよいが、上記の反応後、温度を上げて芳香族ジイソシ アネートと反応させるため、さらに温度を上げて芳香族 炭化水素を留去してから次の反応を行うことが好まし い。得られたジイミドジカルボン酸の混合物は、芳香族 ジイソシアネートと反応させることでポリアミドイミド を生成することができる。本発明で用いる一般式(4 式)で示される芳香族ジイソシアネートとして具体的に は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以 下MDIと略す)、2, 4-トリレンジイソシアネート、 2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5 — ジイソシアネート、o-、m-キシリレンジイソシアネ ート、2,4-トリレンダイマー等が例示できる。ま た、ヘキサメチレンジイソシアネート、4、4'-メチ レンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イシホロ ンジイソシアネートなどのイソシアネートを単独でまた は組み合わせて用いることができる。特にMDIは、分子 構造においてイソシアネート基が離れており、ポリアミ ドイミドの分子中におけるアミド基やイミド基の濃度が 相対的に低くなり、溶解性が向上するため好ましい。

【0021】また、本発明でジイミドジカルボン酸を含 む混合物を、芳香族ジイソシアネートと反応させる際に は、塩基性触媒の存在下で行うと反応が促進され、より 低い温度で重合が行えるので、副反応が起こりにくく、 高分子量体のポリアミドイミドを得ることが出来る。こ こで用いる塩基触媒としては、一般式 (5式)で示され るトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピル アミン、トリ(2一エチルヘキシル)アミン、トリオク チルアミン等が例示され、その他にピリジン、3、5一 ジメチルピリジン、2、6-ジメチルピリジン、2、6 **―ジブチルピリジン、2、6―トリ(2―エチルヘキシ** ル) ピリジン、トリアリルアミン、テトラメチルエチレ ンジアミン、ピラジン等の塩基性触媒等も使用すること が出来る。特に一般式(4式)で示されるトリエチルア ミンは、重合反応を促進するのに適当な塩基性をもち、 かつ沸点が低いため重合後、加熱あるいは減圧すること

によって容易に除去することができることのために好ましい。反応温度は、低いと反応時間が長くなることや、高すぎるとイソシアネート同士で反応するのでこれらを防止するため、 $70\sim180$  ℃で反応させることが好ましい。次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】 (実施例1) 環流冷却器を連結したコック 付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミ ンとして反応性シリコンオイルKF-8010 (信越化 10 学工業株式会社製商品名、アミン当量445)17.8 g(0.02モル)、芳香族ジアミンとしてmートルイ レンジアミン9.8g(0.08モル)、TMA(無水 トリメリット酸) 40.4g(0.21モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 226 gを仕込み、8 0℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100m1を 投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させ た。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっている こと、水の流出が見られなくなっていることを確認し、 水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約 20 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その 後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族 ジイソシアネートとしてMDI(4,4-ジフェニルメ タンジイソシアネート) 28.8g(0.115モ ル)、トリエチルアミン1.5g(0.015モル)を 投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シ ロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。

【0023】この溶液ワニスをガラス板に塗布し150 ℃で30分乾燥した後、フィルムをガラス板からはがし て、さらに180℃で1時間加熱し、厚さ約100 µ m 30 のシロキサン含有ポリアミドイミドのフィルムを得た。 そしてこのフィルムのガラス転移温度を測定した。ま た、得られたシロキサン含有ポリアミドイミドの分子 量、乾燥性を測定しそれらの結果を表1に示した。ガラ ス転移温度は得られたフィルムを用いDVE広域動的粘 弾性測定装置(測定周波数10Hz)によりtanδの 最大値の値を用いた。樹脂の乾燥性は、溶液ワニスをガ ラス板に塗布して、150℃で30分間乾燥を行い、得 られたフィルムの残存溶剤分を測定することで評価し た。分子量は得られたワニス50mgを採取し、ジメチ 40 ルホルムアミド/テトラヒドロフラン=1/1 (容量 比、リン酸O.06M、臭化リチウムO.03M含有) 溶液5mlを加えGPCにより測定し、標準ポリスチレ ンに換算して求めた。

【0024】(実施例2)環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445)44.5 g(0.05モル)、芳香族ジアミンとしてm-トルイ 50

レンジアミン6.1g(0.05モル)、TMA(無水 トリメリット酸) 40.4g(0.21モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 280gを仕込み、8 0℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100m1を 投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させ た。水分定量受器に水が約3.6m1以上たまっている こと、水の流出が見られなくなっていることを確認し、 水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その 後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族 ジイソシアネートとしてMDI(4,4-ジフェニルメ タンジイソシアネート) 28.8g(0.115モ ル)、トリエチルアミン1.5g(0.015モル)を 投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シ ロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。こ の溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に

【0025】 (実施例3) 環流冷却器を連結したコック 付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミ ンとして反応性シリコンオイル KF-8010 (信越化 学工業株式会社製商品名、アミン当量445)71.2 g (0.08モル)、芳香族ジアミンとしてm-トルイ レンジアミン2. 4g(0.02モル)、TMA(無水 トリメリット酸) 40. 4g(0.21モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 334gを仕込み、8 0℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100m1を 投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させ た。水分定量受器に水が約3.6m1以上たまっている こと、水の流出が見られなくなっていることを確認し、 水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その 後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族 ジイソシアネートとしてMDI(4,4-ジフェニルメ タンジイソシアネート) 28.8g(0.115モ ル)、トリエチルアミン1.5g(0.015モル)を 投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シ ロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。こ の溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に

【0026】(実施例4)環流冷却器を連結したコック付き25m1の水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445)44.5g(0.05モル)、芳香族ジアミンとしてビス(4-アミノフェニル)スルホン12.4g(0.05モル)、TMA(無水トリメリット酸)40.4g(0.21モル)、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)280gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてト

を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI (4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート) 14.

16

4 g (0.0575モル)、トリエチルアミン0.75 g (0.0075モル)を投入し、110で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0029】(比較例2)実施例1~4の比較例とし て、シロキサンジアミンを用いずに同様の合成を行い、 特性を評価した。環流冷却器を連結したコック付き25 mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リット ルのセパラブルフラスコに、芳香族ジアミンとしてm― トルイレンジアミン6.1g(0.05モル)、TMA (無水トリメリット酸) 20.2g(0.105モ ル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 280g を仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン 100m1を投入してから温度を上げ約160℃で2時 間環流させた。水分定量受器に水が約1.8ml以上た まっていること、水の流出が見られなくなっていること を確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去し ながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去 した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはず し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4-ジ フェニルメタンジイソシアネート) 14.4g(0.0 575モル)、トリエチルアミンO.75g(0.00 75モル)を投入し、、110℃で4時間反応させた。 反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP 溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムに し、特性を表1に示した。

【0030】(比較例3)実施例2の比較例として、芳香族ジアミンとして2つのエーテル結合を持つBAPP (2、2一ビス

【4一(4一アミノフェノキシ)フェニル】プロパン) を用いて同様の合成を行い、特性を評価した。環流冷却 器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度 計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコ に、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイル K F-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン 当量445)44.5g(0.05モル)、芳香族ジア ミンとしてBAPP 2 0. 5 g (0.05モル)、TMA (無水トリメリット酸) 40.4g(0.21モル)、 NMP(N-メチルー2-ピロリドン)249gを仕込 み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100 m1を投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流 させた。水分定量受器に水が約3.6m1以上たまって いること、水の流出が見られなくなっていることを確認 し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しなが ら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去し

ルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート)28.8g(0.115モル)、トリエチルアミン1.5g(0.015モル)を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0027】(実施例5)環流冷却器を連結したコック 付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた 1 リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミ ンとして反応性シリコンオイルKF―8010(信越化 学工業株式会社製商品名、アミン当量445)44.5 g (0.05モル)、芳香族ジアミンとしてm-トルイ レンジアミン6.1g(0.05モル)、TMA(無水 20 トリメリット酸)40.4g(0.21モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 280gを仕込み、8 0℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを 投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させ た。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっている こと、水の流出が見られなくなっていることを確認し、 水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約 190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その 後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族 ジイソシアネートとしてMDI(4, 4ージフェニルメ タンジイソシアネート)28.8g(0.115モ ル)、を投入し、トリエチルアミンを添加することな く、170℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキ サン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶 液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示し た。

【0028】 (比較例1) 実施例2の比較例として、芳香族ジアミンを用いずに同様の合成を行い、特性を評価した。環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445)44.5g(0.05モル)、TMA(無水トリメリット酸)20.2g(0.105モル)、NMP(Nーメチルー2ーピロリドン)185gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約1.8m1以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液

た。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはず し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4、4-ジ フェニルメタンジイソシアネート)28.8g(0.1 15モル)、トリエチルアミン1.5g(0.015モ ル)を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了 【表1】

後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得 た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を 表1に示した。

[0031]

	・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・							特性		
	シロキサンジアミン			AMT	MDI	TEA	<del>分子量</del> (Mw)	Tg (°C)	乾燥性 (%)	
实施例!	0.02	トルイレンジアミン	0.08	0.21	0.115	0.015	72000	245	7.2	
実施例2		トルイレンジアミン	0.05	0.21	0.115	0.015	68000	215	3.2	
実施例3		トルイレンジアミン	0.02	0.21	0.115	0.015	66000	185	1.0	
実施例4		ピス (4ーアミノフェニル) スルホン	0.05	0.21	0.115	0.015	70000	220	3.5	
実施例5		トルイレンジアミン	0.05	0.21	0.115	-	25000	215	3.2	
比较例1	0.05			0.105	0.0575	0.0075	68000	130	0.9	
比較何2	_	トルイレジアミン	0.05	0.105	0.0575	0.0075	75000	265	12.3	
比歐例 3	0.05	BAPP	0.05	0.21	0.115	0.115	70000	195	3.0	

【0032】表1の実施例1~5はいずれも本発明で得 られたシロキサン含有ポリアミドイミドであり、それぞ れ芳香族ジアミンを用いずに合成した比較例1に比べ て、高いガラス転移温度を示した。また、実施例2のシ ロキサン含有ポリアミドイミドは、同じモル配合比で、 芳香族ジアミンとして2つのエーテル基を有するBAPPを 20 用いた比較例3よりも高いガラス転移温度を示した。ま た、実施例1~5のいずれも、シロキサンジアミンを用 いずに合成した比較例2に比べて、含有したシロキサン 量に応じて優れた乾燥性を示した。さらに、トリエチル アミン触媒を用いて合成した実施例2のシロキサン含有 ポリアミドイミドは、触媒を用いずに合成した実施例5 に比べて分子量が高くなった。

[0033]

【発明の効果】本発明になるシロキサン含有ポリアミド

フロントページの続き

(72)発明者 熊倉 俊寿

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成 工業株式会社総合研究所内

イミド及びその製造方法並びにそれを含む溶液ワニス は、耐熱性が要求されるワニス、接着剤及び接着フィル ム等に使用でき、塗料分野、配線板・電気分野、自動車 分野、建築・建材分野等に幅広く使用することができ る。そして、それは従来の樹脂に比べて、耐熱性、乾燥 性、フィルム成形性、電気特性のいずれにも優れ、ま た、溶媒に可溶であるため、ろ過や精製工程が不要であ り、分子量の大きいシロキサン含有ポリアミドイミドが 工業的に有利に製造できる。さらにシロキサンの含有量 によって高い製膜性を維持したまま、弾性率や電気特性 などの物性のコントロールが可能となり、特に高温での 機械特性に優れた材料として用いることができる。さら にワニスをフィルムとして層関絶縁性の接着剤として使 用した場合、加熱による機械特性の低下を防ぎ、層間絶 縁抵抗や接続信頼性が向上する。

F ターム(参考) 4J038 DG171 DG261 DG281 GA02 GA08 GA09 GA12 GA13 GA15 MA08 MA13 NA14 NA17

4J040 EF161 EF281 EF301 GA03 GA06 GA22 GA25 GA29 JA02 JA09 JB02 LA02 LA08 LA09 NA12 NA16 NA19 QA01

4J043 PA04 PA09 PC015 QB15 QB32 QB58 RA06 RA35 SA06

SA11 SA42 SA43 SA44 SA47

SA51 SA52 SA53 SA85 SB01

SBO2 TA11 TA12 TA13 TA21

TA44 TA46 TA66 TA67 TA68

TA78 TB01 TB02 UA041

UA081 UA121 UA122 UA131

UA132 UA142 UA152 UA261

UA262 UA342 UA432 UA761

UB011 UB012 UB021 UB022

UB061 UB062 UB121 UB122

UB131 UB132 UB151 UB152

UB301 UB302 UB351 UB352

UB401 UB402 VA011 VA022

VA032 VA041 VA051 VA062

VA072 VA081 WA07 WA09

WA16 WA22 XA03 XA14 XA16

XA19 XB14 XB19 XB20 XB34

XB35 ZA21 ZA32 ZA33 ZB01

ZB03 ZB11 ZB50